

corr. EP 0584709 A2,
and US-5,607,618 #

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平6-179893

(43) 公開日 平成6年(1994)6月28日

(51) Int.Cl.⁵

C 1 1 D 3/37

識別記号

庁内整理番号

F I

技術表示箇所

審査請求 未請求 請求項の数10(全 6 頁)

(21) 出願番号 特願平5-205285

(22) 出願日 平成5年(1993)8月19日

(31) 優先権主張番号 P 4 2 2 7 9 1 2 : 7

(32) 優先日 1992年8月22日

(33) 優先権主張国 ドイツ (DE)

(71) 出願人 590000145

ヘキスト・アクチェンゲゼルシャフト
ドイツ連邦共和国、65926 フランクフル
ト・アム・マイン (番地なし)

(72) 発明者 ヴエルナー・アントヴェルベン
ドイツ連邦共和国、シユヴァルバッハ/タ
ウヌス、ユリウス・プレヒト・シユトラ
ーセ、16

(72) 発明者 マルティン・ヒレ
ドイツ連邦共和国、リーダーバッハ/タウ
ヌス、イン・デン・アイヒェン、46

(74) 代理人 弁理士 江崎 光史 (外3名)

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 アクリルアミドアルキレンスルホン酸に基づく水溶性コポリマーを洗浄剤添加剤として使用する
方法

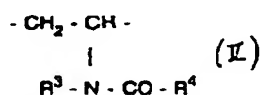
(57) 【要約】 (修正有)

【目的】 液体洗浄剤中への導入が容易な色移動抑制剤
の使用手法を提供する。

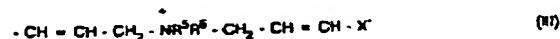
【構成】 アクリルアミドアルキレンスルホン酸、ビニ
ルアセトアミドおよび場合によりその他のモノマーに基
づき、5~90重量%の式 (I) の構造単位、5~95
重量%の式 (I I) の構造単位、0~90重量%の式
(I I I) の構造単位、および0~90重量%の式-C
HR' -CHR² -の構造単位からなる水溶性コポリマ
ーを脱着した染料および染料分解生成物の再吸収を防ぐ
ための洗浄剤添加剤として使用する方法。



〔例えば、2-アクリルアミド-2-メチルプロパンス
ルホン酸〕



〔例えば、ビニルアセトアミド〕



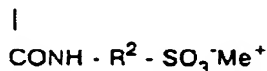
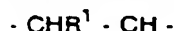
〔例えば、ジアリルジメチルアンモニウムクロライド〕
R¹ は水素またはメチルを、R² はCONH₂、CON
(CH₃)₂、シアノ、SO₃H、SO₃Me等を表わ
す。

1

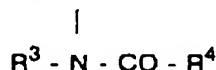
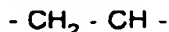
2

【特許請求の範囲】

【請求項1】 アクリルアミドアルキレンスルホン酸、
ビニルアセトアミドおよび場合によりその他のモノマー*



(式中、 R^1 は水素またはメチルであり、 R^2 は $C_2 \sim C_{10}$ -アルキレン、好ましくは $C_2 \sim C_6$ -アルキレン、特に好ましくは C_4 -アルキレンであり、そしてM※10



(式中、 R^3 および R^4 は互いに独立して水素、メチルまたはエチルであるかまたは R^3 および R^4 は一緒になって残基

【化3】



(式中、Xはハロゲン、好ましくは塩素であり、 R^5 および R^6 は互いに独立して $C_1 \sim C_6$ -アルキル、好ましくは $C_1 \sim C_3$ -アルキル、特にメチルまたはエチルである)で表される構造単位、および0~90重量%の式



で表される構造単位、(式中、 R^7 は水素またはメチルであり、そして R^8 は $CONH_2$ 、 $CON(C_1H_3)_2$ 、シアノ、 SO_3H 、 SO_3Me 、 $C_6H_4SO_3H$ 、 $C_6H_4SO_3Me$ 、 CH_2SO_3H 、 CH_2SO_3Me 、 $COOH$ 、 $COOMe$ または R^9 が $C_1 \sim C_{18}$ -アルキル、好ましくは $C_1 \sim C_6$ -アルキルであるエステル基 $COOR$ である)からなる水溶性コポリマーを脱着した染料および染料分解生成物の再吸収を防ぐための洗浄剤添加剤として使用する方法。

【請求項2】 使用するコポリマーが40~90重量%の式(I)で表される構造単位、10~60重量%の式(II)で表される構造単位および0~40重量%の式(III)で表される構造単位からなる請求項1の化合物の使用法。

【請求項3】 使用するコポリマーが40~70重量%の2-アクリルアミド-2-メチルプロパンスルホン酸またはビニルスルホン酸、2~20重量%のビニルアセトアミドおよび45~90重量%のアクリルアミドからなる請求項1の化合物の使用法。

【請求項4】 50,000ないし $2.0 \cdot 10^6$ の分子量(M_w)を有するコポリマーを使用する請求項1ない

*に基づき、5~90重量%の式
【化1】

(I)

※eはアンモニウムまたはアルキル金属イオンである)で表される構造単位、5~95重量%の式

【化2】

(II)

★を包含してピロリドン残基を形成するプロピレン基である)で表される構造単位、0~90重量%の式

【化4】

20

★

(III)

し3のいずれか一つの化合物の使用法。

【請求項5】 繊維洗浄剤、洗浄促進剤および/または洗浄用の後処理剤の添加剤としての請求項1の使用法。

【請求項6】 工業用洗浄剤または家庭用洗浄剤用の添加剤としての請求項5の使用法。

【請求項7】 請求項1記載の化合物を含有する洗浄剤。

【請求項8】 請求項7に記載の繊維洗浄剤、洗浄促進剤および/または洗浄用の後処理剤。

【請求項9】 アニオン性、非イオン性および/または両性界面活性剤および請求項1記載の化合物からなる請求項8の洗浄剤。

【請求項10】 付加的に1種またはそれ以上の下記成分、金属封鎖剤、蛍光増白剤、酵素、漂白剤および場合により安定剤および活性化剤、洗浄用アルカリを含んでなる請求項9の洗浄剤。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【産業上の利用分野】 本発明は、アクリルアミドアルキレンスルホン酸に基づく水溶性コポリマーを洗浄剤添加剤として使用する方法に関する。

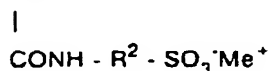
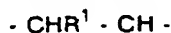
【0002】

【従来技術】 家庭および工業において今日洗濯される洗濯物は、均一なまたは特に家庭においてほとんど異なる種の繊維、特に天然由来繊維、主として綿および羊毛、再生セルロース繊維、例えばビスコース、合成繊維、例

例えばポリエステル、ポリアミドおよびポリアクリロニトリルからなる。未染色繊維からなるいわゆる「白色洗濯物」とは対照的に、いわゆる「着色洗濯物」は淡いまたはパステルないし暗いまでの異なる色相および色の深さで染色された繊維からなる。広範囲に渡って異なる色堅牢度を有する繊維が家庭の着色洗濯物の洗濯操作に存在し得ることを言わなければならない。この場合において染色が洗濯に対して十分に堅牢でない場合、染料または染料分解生成物が洗濯プロセスの際に脱着し、そして洗濯液に流出する。これらの脱着（流出）成分の洗濯された別の繊維への再吸収により同時にそして流出し且つ不均一に分布される再吸収された染料または染料分解生成物のために「汚染」、色相の移動および／または汚点の形成が生じる。不適当な堅牢性の染色からの染料の脱着および分解は、例えば高温、繰り返しの洗濯操作、洗濯液と洗濯物との浴比、使用される洗浄剤の組成およびその洗浄液中での濃度により好適化され、そして洗濯機の種類および使用する洗濯プログラムも、例えば洗濯の際の洗濯物に対する機械的ストレス等により家庭用洗濯物に十分に適当でない染色物からの染料または染料分解生成物の脱着に対して影響を及ぼす。堅牢性の降下について記載することができるその他の理由は、使用される水の品質（例えば塩素含有による）、イージーケア操作の一定の添加剤の組成および繊維材料または繊維の品質および構造である。これについて記載することができる例は、セルロース繊維、とりわけ綿の洗濯物であり、これは通常直接染料、反応性染料、硫黄染料、バット染料またはナフトール染料で、主として直接染料または反応性染料で染色される。セルロース上の直接染料での染色物および反応性染料での染色物の両方は、多かれ少なかれ繰り返しの洗濯の際に洗濯液に流出する傾向があり、従って洗濯液は、例えば固定されていない染料、加水分解された染料および／または分裂した染料を含有し、上記の問題が残ったままである。

【0003】色移動反応は、しばしば2部の段階に分けられる。すなわち、染料粒子の繊維からの脱着、洗濯物のいずれかへの再吸収である。

【0004】この反応を防ぐための種々の提案が文献に記載されている。一方において、溶解形態で洗濯液中に存在したまま酸化により染料を分解することが可能である。通例のヘビーデューティー洗浄剤を使用する場合にはこれらが通常パーボレートおよび過塩素酸、例えば*



（式中、R¹ は水素またはメチルであり、R² はC₂～C₁₀-アルキレン、好ましくはC₂～C₆-アルキレン、特に好ましくはC₄-アルキレンであり、そしてMeはアンモニウムまたはアルキル金属イオンである）で

*テトラアセチルエチレンジアミンT A E Dの漂白系からなるのでこの方法は問題を提供しない。これから生成した過酢酸は、繊維上への吸収が可能となる前に完全に溶解している染料を破壊する。しかしながら、ここにおいての問題は、繊維色の漂白による色損失が、反応性、パーボレート活性化剤の場合に起こり得るということである。

【0005】漂白活性剤に加えて、パーオキシターゼ性質を有する酵素もこれらの用途に好適である（カナダ特許第2067748号明細書）。色移動を防ぐためのその他の可能な方法は、ポリマー性色移動抑制剤の洗浄剤配合物への導入である。この場合、溶解した染料粒子を錯化し、そしてポリマーにより洗濯液中で安定化させ、従って繊維上への再吸収を防止する。

【0006】ビニルイミダゾールのホモポリマーおよびビニルピロリドンのホモポリマーが好ましい抑制剤として使用されている。カナダ特許第0094635号明細書は、ポリビニルピロリドン（PVP）からなる洗濯操作の際の色移動を減少する洗浄剤配合物を記載している。

【0007】N-ビニルピロリドン、N-ビニルイミダゾールまたはN-ビニルオキサゾリドンに基づくポリマーからなる洗濯の再の色移動を防ぐための洗浄剤添加物は、ドイツ特許出願公開第3803630号明細書より公知である。

【0008】ドイツ特許出願公開第3711299号明細書は、合成繊維からなる繊維の灰色化抑制剤としてのビニルエステルでグラフトされたポリビニルピロリドンを記載している。

【0009】

【発明が解決しようとする課題】これらのポリマー性色移動抑制剤の欠点は、これらがしばしば溶解度が低いことであり、特に変性ポリビニルピロリドンの場合であり、これは液体洗浄剤中への導入を困難としてしまう。

【0010】

【課題を解決するための手段】本発明は、アクリルアミドアルキレンスルホン酸、ビニルアセトアミドおよび場合によりその他のモノマーに基づき、5～90重量%の式

【0011】

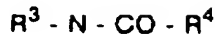
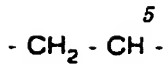
【化5】

(I)

表される構造単位、5～95重量%の式

【0012】

【化6】



(式中、 R^3 および R^4 は互いに独立して水素、メチルまたはエチルであるかまたは R^3 および R^4 は一緒になって残基

【0013】

【化7】

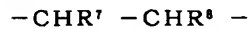


10



(III)

(式中、 X はハロゲン、好ましくは塩素であり、 R^5 および R^6 は互いに独立して $\text{C}_1 \sim \text{C}_8$ -アルキル、好ましくは $\text{C}_1 \sim \text{C}_3$ -アルキル、特にメチルまたはエチルである) で表される構造単位、および 0~90 重量%の式



(式中、 R' は水素またはメチルであり、そして R^8 は CONH_2 、 $\text{CON}(\text{CH}_3)_2$ 、シアノ、 SO_3H 、 SO_3Me 、 $\text{C}_6\text{H}_4\text{SO}_3\text{H}$ 、 $\text{C}_6\text{H}_4\text{SO}_3\text{Me}$ 、 $\text{CH}_2\text{SO}_3\text{H}$ 、 $\text{CH}_2\text{SO}_3\text{Me}$ 、 COOH 、 COOMe または R が $\text{C}_1 \sim \text{C}_{18}$ -アルキル、好ましくは $\text{C}_1 \sim \text{C}_8$ -アルキルであるエステル基 COOR である) からなる水溶性コポリマーを脱着した染料および染料分解生成物の再吸収を防ぐための洗浄剤添加剤として使用する方法に関する。

【0015】好ましい水溶性コポリマーは、40~90 重量%の式 (I) で表される構造単位、10~60 重量%の式 (II) で表される構造単位および 0~40 重量%の式 (III) で表される構造単位からなる。

【0016】好適なコポリマーは、モノマー、2-アクリルアミド-2-メチルプロパンスルホン酸 (AMP S)、ジアリルジメチルアンモニウムクロライド (DADMAC)、N-ビニル-N-メチルアセトアミド (VIMA)、N-ビニルピロリドン (VIPY)、アクリルアミド (AM)、ビニルアセトアミド (VA) および ビニルホルムアミド (VF) を含有している。

【0017】例としては、40~70 重量%の2-アクリルアミド-2-メチルプロパンスルホン酸、10~30 重量%のビニルアセトアミドおよび 0~60 重量%のアクリルアミドまたは 5~60 重量%の2-アクリルアミド-2-メチルプロパンスルホン酸およびビニルホルムアミド、2~20 重量%のビニルアセトアミドおよび 45~90 重量%のアクリルアミドを有するコポリマーである。

【0018】使用するコポリマーの分子量 (M_v) は、50,000 ないし $2.0 \cdot 10^6$ である。低分子量のコ

* を包含してピロリドン残基を形成するプロピレン基である) で表される構造単位、0~90 重量%の式

【0014】

【化8】

20

ポリマーに関する分子量 (M_v) は、50,000 ないし $3 \cdot 10^6$ であり、好ましくは 200,000 ないし $2.0 \cdot 10^6$ である。高分子量のコポリマーは、 $3 \cdot 10^6$ ないし $2.0 \cdot 10^6$ の範囲の分子量 (M_v) を有する。

30

【0019】上記コポリマーのうち、Hostamar (登録商標名) および Hostadrill (登録商標名) (ドイツ Hoechst AG 社) の商品名で得られるコポリマーを使用するのが好ましい。

【0020】かかる洗浄剤は、工業用洗浄剤または家庭用洗浄剤のいずれかであることができる。これらには、特に粉砕剤および液体ヘビーデューティー洗浄剤、粉砕剤および液体穏和洗濯剤、皿洗い用洗浄促進剤、例えば洗濯用の塩およびペースト、および洗浄後の後処理剤 (シェービングリンスおよび柔軟剤) を包含する。洗浄剤のうちの最も重要な成分は、主として (a) アニオン性、非イオン性および/または両性イオン性洗濯活性界面活性剤である洗濯活性界面活性剤である。

40

【0021】アニオン性洗濯活性界面活性剤は、主としてスルホネート、例えばアルキルアリールスルホネート、例えばドデシルベンゼンスルホネート、アルキルスルホネートおよびアルケニルスルホネートおよびスルファート、例えばアルキルスルフェート、エトキシ化アミドのスルフェート、 α -スルホ脂肪酸のエステルまたは天然由来、場合により変性されたまたは合成脂肪酸の石鹸であり、該アニオン性界面活性剤は塩の形態、例えばアルカリ金属塩 (ナトリウムまたはカリウム)、アンモニウム塩または有機塩基の塩、特にモノエタノールアミン、ジエタノールアミンまたはトリエタノールアミンとしての塩の形態であることが有利である。更にまた、アニオン性界面活性剤は、スルホサクシネート、アルキルエーテルスルフェート、アルキルエーテルカルボキシレートおよび脂肪酸縮合生成物、例えば洗濯およびクレーニング配合物に通常使用されているものを包含する。

50

【0022】可能な非イオン生成物洗濯活性界面活性剤は、主として高級アルコールまたはアルキルフェノール

のポリエチレングリコールエーテル、脂肪酸のポリエチレングリコールおよび脂肪酸アミドのポリオキシエチレン化生成物である。上記の界面活性剤またはアルコールまたは脂肪酸における脂肪残基またはアルキルおよびアルキレン残基は、例えば8個ないし20個の炭素原子を含有し、アリアルは主としてフェニルであり、ポリエチレングリコール鎖は例えば3個ないし80個のエチレンオキシ基を含有することができ、そして場合によりプロピレンオキシ単位を含んでなることができる。代表的な非イオン性界面活性剤は、アルキルポリエトキシレート、アルキルポリグリコシド、グルカミド、アルキルイミンN-オキサイド、アルキルホスフィンオキサイドおよび脂肪アルコールとエチレンオキサイドおよびプロピレンオキサイドの縮合生成物である。

【0023】(a)として好ましい界面活性剤は、アニオン性界面活性剤のうち、アルキルベンゼンスルホネート、アルカンスルホネート、アルキルスルホネートおよび石鹸であり、そして非イオン性界面活性剤のうちアルキルポリグリコールエーテルである。

【0024】両性イオン性界面活性剤の例は、脂肪酸第4アンモニウム、ホスホニウムおよびスルホニウム化合物の誘導体、例えば米国特許第3925262号明細書および米国特許第3929678号明細書から公知のものである。

【0025】使用分野および洗浄剤の目的とする用途に依存して、これらは、例えば上記の通りの成分(a)自身(例えば工業的目的)からなることができ、あるいは1種類またはそれ以上の更に別の添加剤(例えば工業的目的または特に家庭用の目的)を含んでもよく、この場合以下の添加剤が本質的に記載される。(b) 金属封鎖剤、(c) 酵素、(d) 漂白剤、場合により常套の漂白用添加剤、特に(d₁)安定剤および活性化剤と一緒に、(e) 洗浄用アルカリ(f) 再吸収防止剤。

【0026】記載することができる金属封鎖剤(b)は、常套の錯化物質、例えばアミノポリアセテート(特にニトリロトリアセテートまたはエチレンジアミンテトラアセテート)、アミノポリエチレンホスフェート、トリリン酸ナトリウム、トリポリリン酸ナトリウム、ナトリウムアンモニウムシリケート、珪酸ナトリウム、珪酸マグネシウム、ゼオライトA、ポリアクリレート(例えばアンモニウムポリアクリレート)、ポリ- α -ヒドロキシアクリレートおよびヒドロキシカルボン酸の塩(例えば、クエン酸ナトリウム、酪酸ナトリウム、グルコン酸ナトリウム)である。

【0027】記載することができる酵素(c)は、常套のプロテアーゼ、リパーゼおよびアミラーゼである。記載することができる漂白剤(d)は、常套のパーオキシ化合物、例えばパーボレート、パーカーボネート、パーホスフェートまたはパーオキサイド、特に液状配合物ま

たは過酸化水素である。パー化合物に可能な安定剤は、例えば上記の金属封鎖剤であることができ、そして常套のカルボン酸またはアミド誘導体を存在することができる。

【0028】常套の塩基を、洗浄用アルカリ(e)として使用することができ、例えばアンモニウムまたはアルカリ金属珪シリケート、ホスフェート、ボレートまたはヒドロキシド、特に上記のアルカリパー化合物は、場合により洗浄アルカリとしての作用する。

【0029】存在することができる可能な再吸収防止剤(f)は、常套の物質、特にベンゾトリアゾール、エチレンチオ尿素、セルロースエーテル(例えばカルボキシメチルセルロース)またはポリビニルピロリドンである。

【0030】場合により、本発明による洗浄剤は、その他の添加剤、例えば消泡剤(または泡安定剤)、香料、殺虫剤、緩衝塩、活性塩素を放出する化合物、腐蝕防止剤、溶剤、安定化剤、処理またはキャリアー物質、保存剤およびその他の電解質(例えば硫酸ナトリウム)を含有することもできる。

【0031】洗浄剤の組成は、製造者または特定の用途に依存して広範にわたることができる。本発明に従って使用されるポリビニルアルコールは、別個に洗浄液に添加することができ、あるいは場合により洗浄剤中に導入してもよい。

【0032】洗浄は、主として弱酸性ないし著しく塩基性の条件下に、有利には6ないし12、好ましくは7ないし10のpH範囲で行われる。本発明による添加剤は、水性洗浄液の0.05ないし10g/リットル、好ましくは0.5ないし4g/リットルの濃度で使用するのが有利である。洗浄剤配合物中におけるこれらの化合物の含有量は、有利には0.2ないし10重量%であり、好ましくは1ないし6重量%である。

【0033】洗浄は、常套の条件下にそしてすべての構成成分が液中に存在し、そして市販の洗濯機の特定の洗濯プログラムに意図されたような条件下に行うことができ、添加するのが好ましい全洗浄プロセスにおいて有利である洗浄時間は同様にして常套の範囲にわたることができ、例えば15℃ないし95℃であり、今日一般的である着色洗濯物についての温度が30℃ないし60℃であることが好ましい。

【0034】いかなる目的とする材料、例えば特定の洗濯操作に工業および家庭において意図されたもの、例えばルーズ繊維、フィラメント、糸、スプール、織布、編み物、不織布、オープンウェブ、管状品、ベルベット、フェルト、フサ状品、カーペット、繊維と同様な構成化された多孔性プラスチック材料(例えば家庭および衣類に使用されているもの)および特に半仕上げされたおよび仕上げされた商品を洗濯することができる。基質は、いかなる所望の材料、例えば天然由来または再生セルロ

ース（例えば、綿、リネン、ヘンプ、ビスコース）、天然由来ポリアミド（例えば羊毛および絹）または合成材料（例えばポリアミド、ポリエステル、ポリアクリロニトリル、ポリプロピレンまたはポリウレタン）、およびこれらの混合物からなることができる。セルロース含有基質が選ばれるべきであり、とりわけ染色されたセルロース基質を含有する着色洗濯物が選ばれるべきである。

【0035】本発明による洗浄材料添加剤は、直ちに常套の洗浄剤、例えば上記に挙げたものと混和でき、そしてこれら洗濯作用をほとんど損なわず、というよりこれらを補助する。これらは、流出した染料および染料分解生成物の洗濯した材料、特に同時に洗濯した財用上への再吸収を驚くべきほどよく防止し、そしてその他の洗濯液成分と同様にして濯ぎ出すことができる。公知のポリマー性色移動抑制剤と比較して、これらは、通常に優れた性能により区別される。これらの良好な水溶性のために、これらは、液体洗濯およびクリーニング配合物に問題なしに導入することができる。

化合物		白色織布の洗濯後の白度
Hostadrill (商標名)	3118	59.9%
Hostadrill (商標名)	2825	60.8%
Dispersant (商標名)	M	60.2%
Hostamar (商標名)	3212	65.4%
比較		
ポリビニルピロリドン		56.1%
添加剤なし		55.2%

【0036】

【実施例】

ラウンダー-オーメーター中での洗濯実験

洗濯実験を、ラウンダー-オーメーター中で40℃にて行った。洗濯時間は、20分間とし、洗浄剤濃度は、4g/リットルのWMP試験洗浄剤（Waeschere uiforschung Krefeld）とし、そして水硬度は、16° dhとした。

【0037】Diamin-Braun Br（商標名）（フランクフルトのHoechst AG者の登録商品名）で染色した1.25gの綿織布を、5gの白色綿織布と一緒に400mlの洗濯液中で洗濯した。

【0038】各々の場合、1重量%（試験洗浄剤に基づく）の本発明による色移動抑制剤を、洗濯液に添加し、そして白色織布の白度を、反射測定により洗濯プロセス後に測定した。試験洗浄剤に基づいて1.3重量%のポリビニルピロリドン、別の比較実験において添加剤なしで試験した。

フロントページの続き

(72)発明者 ゲルト・ラインハルト
ドイツ連邦共和国、ケルクハイム/タウナス、フライヘルーフオム-シユタイン-シユトラーセ、37